

Оптимизация условий получения и свойства керамик бинарной системы $\text{BaNb}_2\text{O}_6 - \text{SrNb}_2\text{O}_6$

Абубакаров Абу Геланиевич

Сайдгулаев Хусейн Бекболтович, Зейлингер Станислав Алексеевич

Южный федеральный университет

Резниченко Лариса Андреевна, д.ф.-м.н.

abubakarov12@mail.ru

Ниобаты бария (BaNb_2O_6) и стронция (SrNb_2O_6), характеризующиеся неординарными электрооптическими, диэлектрическими, пьезо- и пирозлектрическими свойствами [1], являются перспективными материалами для использования в пирозлектрических детекторах, фазовращателях, электрооптических модуляторах, лазерной технике и пр. [2]. Однако сложная структура вольфрамовых бронз, к которым относятся вышеуказанные среды, полиморфизм BaNb_2O_6 , неизоморфность ему второго крайнего компонента системы – SrNb_2O_6 ограничивают ряд твердых растворов (ТР) на их основе [3]. Это, а также многоступенчатость процессов образования ТР системы ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$), делают проблематичным изготовление их без примесей посторонних фаз, что существенно затрудняет применение ТР данной системы в качестве функциональных материалов в виде монокристаллов, керамики и тонких пленок. В связи с вышесказанным представляется актуальным оптимизация условий приготовления и установление закономерностей формирования структуры и диэлектрических свойств в BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 и ТР на их основе, что и стало целью данной работы.

Объектами исследования явились соединения BaNb_2O_6 и SrNb_2O_6 , а также ТР состава $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$, ($0,0 \leq x \leq 1,0$), в том числе $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, используемый нами для получения тонких сегнетоэлектрических пленок. Все объекты получены двукратным твердофазным синтезом. Температуры и времена синтеза подбирали в интервалах $T_{\text{синт.1}} = (1200 \div 1350)^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{синт.1}} = (6 \div 10)$ час., $T_{\text{синт.2}} = (1350 \div 1375)^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{синт.2}} = 2$ час. Спекание керамик проводили при $T_{\text{сп.}} = (1350 \div 1400)^\circ\text{C}$ (в зависимости от состава), $\tau_{\text{сп.}} = 2$ час. Определение экспериментальной, $\rho_{\text{эксп.}}$, плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометрах ДРОН 2 и ДРОН 3 (отфильтрованное $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу-Брентано). Рентгенограммы записывали методом $\theta - 2\theta$ в режиме пошагового сканирования через $0,02\theta$ по 2θ , время набора импульсов в каждой точке 2 сек. Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon'/\varepsilon_0$, (ε_0 – электрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta$, при $T = (30 \div 300)^\circ\text{C}$ в диапазоне частот $f = (25 \div 10^6)$ Гц изучали с помощью измерительного стенда на базе LCR METER E7-20. Петли диэлектрического гистерезиса (ДГ) при комнатной температуре на частоте 50 Гц получали на осциллографической установке Сойера – Тауэра. Это позволяло оценить остаточную поляризацию, P_R , и коэрцитивное поле, E_C , исследуемых образцов.

С ростом температуры обжига содержание примеси в BaNb_2O_6 существенно снижается, а при дальнейшем увеличении $T_{\text{синт.1}}$ остаётся практически неизменным. При $T_{\text{синт.1}} < 1250^\circ\text{C}$ и $> 1350^\circ\text{C}$ двойной ниобат бария кристаллизуется, главным образом, в виде гексагональной фазы, а при $T = 1300^\circ\text{C}$ – основной фазой является ромбическая. При синтезе двойного ниобата стронция максимальной беспримесности продуктов удаётся достичь при $T \sim 1250^\circ\text{C}$, а в $(\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{Nb}_2\text{O}_6$ – при $T \sim 1250^\circ\text{C}$, при этом увеличение кратности обжига не приводит к заметному снижению количества примесной фазы. Полученный ТР состава $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ образуется в тетрагональной сингонии и имеет параметры элементарной ячейки $a = 12,355 \text{ \AA}$, $c = 3,896 \text{ \AA}$. Выбор оптимальных температур спекания ($T_{\text{сп.}}$) на серии проб, обжигаемых при $(1300 \div 1400)^\circ\text{C}$, показал, что практически беспримесными с наиболее высокой плотностью являются керамики, полученные при $T_{\text{сп.}} = (1375 \div 1400)^\circ\text{C}$.

Остаточная поляризация и коэрцитивное поле в ТР $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $E = 1,5 \cdot 10^6$ В/м составляют, соответственно, $\sim 0,024$ Кл/м² и $\sim 7,2 \cdot 10^5$ В/м. При комнатной температуре на частоте $f = 10^4$ Гц $\varepsilon'/\varepsilon_0 \sim 900$ и $\text{tg } \delta \sim 0,05$. С ростом температуры наблюдается формирование максимумов на кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ при $T = 90 - 110^\circ\text{C}$, соответствующих области перехода из сегнетоэлектрической (СЭ) в паразлектрическую (ПЭ) фазу и смещающихся при увеличении f в область более высоких температур. Выше температуры Кюри, T_C , при $T > 125^\circ\text{C}$ на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ наблюдается частотное расслоение и усиление по мере увеличения T дисперсии, а на кривых $\text{tg } \delta(T)$ – резкое увеличение значений $\text{tg } \delta$. Наблюдаемое поведение $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\text{tg } \delta(T, f)$ в окрестности СЭ→ПЭ фазового перехода позволяет отнести исследуемый объект к сегнетоэлектрикам с размытым фазовым переходом, что согласуется с [4]. Это связано с флуктуациями химического состава материала из-за неупорядоченного расположения атомов Ва и Сг в структуре, вследствие которых параметры, определяющие свойства материала, меняются от одного микроучастка к другому, что и приводит к расширению области ФП. Наблюдаемое же поведение $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\text{tg } \delta(T, f)$ при $T > T_C$ вызвано, скорее всего, ростом электропроводности керамики BSN при высоких температурах.

Изучены твердые растворы системы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$, $\Delta x=0.1$), проведены исследования структуры, диэлектрических и диссипативных характеристик полученных керамик. По рентгенографическим данным построена фазовая диаграмма и установлена связь макросвойств твердых растворов с фазовой картиной системы. Выявлены твердые растворы с высокими значениями диссипативных характеристик, что позволяет применять их в качестве основы материалов СВЧ – устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (заявки №№ 3.6371.2017/БЧ, 3.6439.2017/БЧ, по ЮФУ №№ БЧ0110-11/2017-35, БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

Список публикаций:

- [1]. Лайнс М., Гласс А. *Сегнетоэлектрические и родственные им материалы*, М.: Мир, 736 с, (1981).
 [2]. Koo J., Hyeok J.J., Bae B.-S. // *J. Am. Ceram.*, v. 84, № 1, p. 193 – 199, (2001).
 [3]. Lee W. – J., Fang T. – T. // *J. Am. Ceram.*, v. 81, № 1, p. 193 – 199, (1998).
 [4] Кузьминов Ю.С. *Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением*. М. Наука. Главная редакция физико-математической литературы. 1982 г. – 400 с.

Формирование кубического оксикарида молибдена в низкотемпературной азотной плазме

Авдеева Юлия Александровна

Лужкова Ирина Викторовна., Ермаков Алексей Николаевич, Добринский Эдуард Константинович

Институт химии твердого тела УрО РАН

Научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений

Зайнулин Юрий Галиулович, д.х.н.

y-avdeeva@list.ru

Кубический оксикарибид молибдена впервые был описан в [1]. Позднее, в ряде литературных данных указывается, что тонкие пленки оксикарибид молибдена могут быть сформированы в процессе различных каталитических реакций [2,3], а соединения на основе Mo_2C могут выступать в качестве катализатора при углекислотной конверсии метана [4]. В настоящем исследовании определены закономерности и условия формирования оксикарибид молибдена в ходе плазмохимического синтеза по схеме плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме, описанной в работе [5]. Технологические параметры идентичны ранее проведенным исследованиям по переконденсации никелида титана [6] или механических смесей TiC-Ni [7], VC-Ni , VN-Ni [8].

По данным рентгенографии переконденсированные фракции из бункера и классификаторов 1,2 (циклон, фильтр) имели в своем составе кубические (типа CsCl) нитриды молибдена Mo_2N с несколько увеличенными параметрами элементарной ячейки, моноклинные молибдаты никеля NiMoO_4 и кубический никель. Состав полученных фракций представлен в таблице:

№ п/п	Стадии выгрузки	Фазовый состав по данным РФА, (масс.%)	Параметры элементарной ячейки тугоплавкой основы, а (нм)
<i>Переконденсированное состояние</i>			
1	Бункер	$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ (нр.гр. $Pm\text{-}3m$) – 42, MoO_3 (нр.гр. $Pbnm$) – 28, Ni (нр.гр. $Fm\text{-}3m$) – 30	0,41637 ($\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$)
2	Циклон	$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ (нр.гр. $Pm\text{-}3m$) – 36, Ni (нр.гр. $Fm\text{-}3m$) – 25, NiMoO_4 (нр.гр. $I2/m$) – 28, NiMoO_4 (нр.гр. $C2/m$) – 11	0,41694 ($\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$)
3	Фильтр	$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ (нр.гр. $Pm\text{-}3m$) – 35, NiMoO_4 (нр.гр. $C2/m$) – 36, NiMoO_4 (нр.гр. $I2/m$) – 29	0,416780 ($\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$)

Никельсодержащие компоненты, указанные в таблице впоследствии были удалены при 30-минутном кипячении нанокмпозиций в разбавленной (1:1) HCl . Рентгенофазовый анализ протравленных композиций